KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number:

1020010089464 A

(43)Date of publication of application: 06.10.2001

(21)Application number:

1020017006176

(71)Applicant:

47 F1 F0TD0110 111F----

(22)Date of filing:

16.05.2001

(72)Inventor:

AZ ELECTRONIC MATERIALS (JAPAN) K.K. PADMANABAN MUNIRATHNA

(30)Priority: 18.11.1998 US1998 195057 (72)Inve

DAMMEL RALPH R.
FICNER STANLEY A.
OBERLANDER JOSEPH E.
SAGAN JOHN P.

(51)Int. CI

G03F 7/004

(54) ANTIREFLECTIVE COMPOSITION FOR A DEEP ULTRAVIOLET PHOTORESIST

(57) Abstract:

The present invention relates to a novel antireflecting coating composition, where the composition comprises a polymer, thermal acid generator and a solvent composition. The invention further comprises processes for the use of such a composition in photolithography. The composition strongly absorbs radiation ranging from about 130 nm (nanometer) to about 250 nm.

copyright KIPO & WIPO 2007

Legal Status

Date of request for an examination (20040614)
Notification date of refusal decision ()
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (20060719)
Patent registration number (1006136720000)
Date of registration (20060810)
Number of opposition against the grant of a patent ()
Date of opposition against the grant of a patent ()
Number of filed against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) a Int. C1. 7 G03F 7/004

(11) 공개번호 특2001 - 0089464

(43) 공개일자 2001년10월06일

(21) 출위번호 (22) 출원일자 10 - 2001 - 7006176 2001년05월16일

번역문 제출일자 (86) 국제출위번호

2001년05월16일

(86) 국제출원출원임자 1999년11월09일

PCT/EP1999/08571

(87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자 WO 2000/29906

2000년05월25일

(81) 지정국

국내특허 : 중국, 일본, 대한민국, 싱가포르, EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아 일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프리스,

(30) 우선권주장

09/195.057

1998년11월18일

미국(US)

클라리언트 인터내셔널 리미티드

(71) 출원인

데머 야. 당코 제니아 떼

스위스 체하 - 4132 무텐츠 1 로타우스슈트라쎄 61

(72) 발명자

파드마나반무니라쓰나 미국뉴저지주08822플레밍톤살렊코트104

덴멜람프악

미국뉴저지주08822플레밍톤큄바이레인8

피크너스테리에이 미국펜실베니아주18017베플레헴티모시드라이브386

오버랜더조센이

미국뉴저지주08865필립스버그웩스포드코트31 세이건존피

미국뉴저지주07825블레어스타운모트로드79

(74) 대리인

김진회 김승호 김태홍

심사친구 : 없음

(54) 원자외선 포토레지스트용 반사 방지 조성물

8 0

른 발명은 신규 반사 방지 코팅 조성물에 관한 것으로서, 상기 조성물은 중합체, 열적 산 발생제 또는 용매 조성물을 포 함한다. 본 발명은 광석한 인쇄술에 이러한 조성물을 사용하는 방법을 더 포함한다. 조성물은 약 130 nm(나노미터) 내 지 약 250 nm 범위의 방사성을 강하게 흡수하다

명세시

기술분이

본 발명은 신규 반사 방지 코랭 조성물과, 이 신규 반사 방지 코딩 조성물의 박충을 받사 기관과 포토레지스트 코팅물 사이에 형성시킴으로써 상기 코딩 조성물을 이미지 가공에 사용하는 방법에 관한 것이다. 이러한 조성물은 광석관 인쇄 술에 의한 반도체 장비, 특히 원자의선에 노축을 요하는 장비의 제상에 독취 유용하다.

배경기술

포토테거스트 조정받은, 가랭 컴퓨터 십 및 집작 회로 조립시 소형 전자 성분을 제조하는 마이크로 석판 인쇄술 공정에 사용된다. 일반적으로, 이들 공정에서 포토테거스트 조성물의 코병 박막은, 먼저 집작 회로를 제조하는 데 사용되는 기 판제(예, 규소 웨이퍼)에 적용된다. 이후, 코팅 기판을 소성하여 포토테거스트 조성물내의 임의의 용매를 증받시켜서 코딩풀을 기판상에 고정시킨다. 그 다음, 이 기판의 소성된 코팅민을 방사선에 이미지 방식으로 노출시킨다.

이리한 방사선 노출은 교령면의 노출 영역에 화학적 변형을 초래한다. 가시광선, 자외선(UV), 전자형 및 X - 레이 방사 6 에너지는 마이크로 석관 인쇄승 궁정에 현재 중용되는 방사선 형태이다. 이리한 이미지 방식 노출 후, 고랭 기관을 헌상액으로 거리하여 포토배지스트의 방사선 노출 영역 또는 비노출 영역을 용해시켜서 제가한다.

반도체 장비의 소형화 추세로 인하여 더 단파장인 방사선에 민감한 새로운 포토레지스트를 사용하게 되었고, 이러한 소 형화에 수반되는 어려움을 극복하고자 복잡한 다단 시스템을 사용하게 되었다.

고해상도의 화학적으로 중폭된 원자의선(100~300 nm) 포지티브형 및 테가티브형 포토레지스트는 0.25 nm 이하의 기하학 구조를 갖는 이미지를 패면화하는 데 사용된다. 소형화를 상당히 진전시킨 2가지 주요 원자의선(uv) 노출 기술은 248 nm 및 193 nm의 방사선을 방송하는 레이처들이다. 이러한 포토레지스트의 예는 본 명세세에 참고로 인용한 특허[미국 특히 제4,481,628호, 미국 특허 제5,350,660호, 유럽 특히 제794458호 및 영국 특히 제2320718호]에 제 공된다. 248 nm용 포토레지스트는 건형적으로 지원 폴리이드록시스티렌 및 이것의 중합해를 주성분으로 하였다. 다른 한편, 193 nm 노출용 포토레지스트는 비방향후 중합체를 요하는데, 이것은 방향후 화합복들이 이 파장에서 볼투명하기 때문이다. 인반적으로 알리시를의 단화우소를 중합체내에 도입하여, 방향후 화합복들이 이 파장에서 볼투명하기 때문이다. 인반적으로 알리시를의 단화우소를 중합체내에 도입하여, 방향후의 존재하지 않음으로써 손상된 예정 내성을 되풀려 놓는다. 또한, 단파장에서의 기관 반사는 포토레지스트의 석판 인쇄 성능에 더욱 더 유해하다. 그러므로, 이들 파장에서 반사 방지 코팅분은 중요하다.

고흡수성 반사 방지 코팅물을 광석판 인쇄술에 사용하는 방법이 교반사 기관의 역반사광으로부터 기인하는 문제점을 준이는 간단한 집근법이다. 역반사의 2가거 주요 단점은 박면를 간섭 효과 및 반사 노청이다. 박편를 간섭, 즉 정류파는 태지스트의 두께가 변함에 따라 테지스트 型롭내 전체 생세기의 변화에 의해 초대되는 입계 다인 푹 지수를 변화시킨다. 포토테지스트 필름을 통해 및을 산반시키는 지세 행상을 포함하는 기관성에 포토테지스트를 패턴화시키는 경우에 반드 소청이 실해되게 전국에는 라면 목을 변화시키고, 극단적인 경우에는 포토레지스트가 확여 소설된 역에운 병생한다.

중레에는 염색된 포토레지스를 사용하여 이들 반사 문제를 해결하였다. 그러나, 염색된 레지스트는 단지 기관에서 나온 반사를 감소시키기는 하지만, 이것을 실절적으로 제거하지는 못하는 것으로 알려져 있다.

또한, 염색된 포토레지스트는 염료의 승화 가능성 및 레지스트 필름내 염료의 비상화성(非相和性)과 더불어, 포토레지 스트의 석관 인쇄 성능을 저하시킨다. 라인 폭 변화를 더 감소시키기나 또는 제기시키야 하는 경우, 바닥 반사 방지 코팅용(B.A.R.C.)의 사용이 반사를 제기하는 최적의 해결책을 제공한다. 바닥 반사 방지 코팅용은 포트레지스트로 코팅하기 전에, 그리고 노출하기 전에 기전에 제속된다. 레지스트는 이미리 방식으로 노출되어 한산된다. 이후, 노출 영역내 반사 방지 코팅물을 전형적으로 산소 플라즈마에서 애칭하여, 레지스트 페틴을 기관에 이전시킨다. 애킹 과정동안 레지스트 웰름의 과도한 순실없이 반사 방지 필름이 예정되도록 반사 방지 필름의 애칭 속도는 포토레지스트에 비해 비교적 빨라야 한다. 무기를 형태의 반사 방지 코팅을 E TIN, TION, TION, TIW 및 스핀은 유기 중함체와 같은 필등을 30 nm 범위로 포함하는데, 이것은 다음 문헌(C. Nolscher 등 Proc SPIE, vol. 1086, p 242(1989); K. Bather, H. Schreiber, Thin solid films, 200, 93, (1991); G. Cæch 등 Microelectronic Engineering, 21, p 51, (1993)]에 게시되어 있다. 무기 B.A.R.C.는 필름 두께의 정밀 제어, 필름의 관업성, 특정 증착 장비, 레지스트 코딩 전의 복잡한 결착 촉진법, 개별 건조 예정 페틴 이건 단계, 및 제가능 건조 예정을 요구한다.

유기 B.A.R.C.가 더 바람직하며, 염료를 중함체 코딩물에 첨가함으로써 배합된다(Proc. SPIE, Vol., 1086(1989), p 106), 이러한 연료 배항 코딩물의 문제점으로는 (1) 스핀 코딩 과정 동안 중합점와 염료 성분의 분리, (2) 레지스트 용매로의 염료 스트리핑, 및 (3) 소성 과정시 레지스트내로의 열 확산을 둘 수 있다. 모든 이러한 효과는 포토레지스트 의 목성은 자하시키므로 바람직한 조성물이 아니다.

광흡수성 필름 형성 중합체가 또 다른 선택 사항이다. 중합체 유기 반사 방지 코팅물은 유럽 특히 제583,205호에 기술 된 바와 같이 당기술 분야에 공지되어 있고, 이것은 본 명세서에서 참고로 인용한다. 그러나, 유럽 특허 제583,205호에 개시된 바와 같은 반사 방지 필름은 유기 용매(예, 시클로핵사는 및 시클로펜타는)로부터 제조된다. 이러한 유기 용매 로 작업시 잠재 위험은 미국 특허 제5,652,317호에 개시된 것과 같이 반사 방지 코팅 조성물을 현상시키는 것인데, 이 때 반사 방지 코팅물의 고형 성분은 가용성이고, 독성 위험이 더 적은 용매로부터 스핀 주조될 수 있다. 특히, 반도체 업 계에 공지되어 있는 바람직한 저독성 용매는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME) 및 에틸 락테이트(EL)이다. 바람직한 저독성 용매에 녹는 반사 방지 코팅물을 사용하는 또 다른 장점은 동일한 이들 용매를 사용하여 반사 방지 코팅물의 가장자리 비드를 제거할 수 있고, 또한 이들 용매는 포토 레지스트 및 포토레지스트 가공에 사용되기 때문에 추가적인 위험성 또는 장치 비용을 발생시키지 않는다는 것이다. 선 행 기술에 개시된 발명의 중합체는 발색단이 중합체의 주사슬에 현수되고, 전형적으로 박향족인 발색단이 436 nm 3 65 nm 및 248 nm과 같은 파장(포토레지스가 노출되는 파장임)에서 흡수하는 중합체로 구성된다. 이들 중합체를 19 3 nm에 민감한 포토레지스트용 반사 방지 코팅물로서 사용하면 비효과적인 것으로 밝혀졌다. 이러한 반사 방지 중합제 는 사실상 고도로 방향족성이고, 너무 반사적이어서 흡수체보다는 반사체 역할을 하는 것으로 생각된다. 추가적으로. 고도로 방향족성인 이들 중합체는 193 nm 노출에 사용되는 새로운 형태의 비방향족 포토레지스트에 비해 건조 에칭속 도가 너무 느려서. 이미지 및 애칭에 비효과적이다. 반사 방지 코팅물의 건조 애칭 속도가 반사 방지 코팅물의 상부에 코팅되는 포토레지스트의 예칭속도와 유사하거나 또는 더 느린 경우, 포토레지스트 패턴은 손상되거나 또는 기관에 정 확하게 이전될 수 없다.

유럽 특허 제542,008호에 개시된 반사 방지 조성물은 고도의 방향족 중함체(예, 노블락, 폴리비닐 페눌, 폴리비닐 페눌과 스티렌 또는 알파메릴드티렌의 공중함체 등)를 추성분으로 한다. 또한, 포르레스트가 248 mm에 민감한 폴리비닐페눌 수지를 주성분으로 하는 경우, 상기 반사 방지 코팅등은 포토레지스트와 가교될 수 있어야만 한다. 그러나, 반사방지 코팅물 및 포토레지스트와 고도의 방향족성과, 노블락, 폴리비닐페찰 등의 저예정 수도는 193 mm에서의 이미지 공정에 유해하다. 그러므로, 230 mm 이하의 노출에서 잘 작용하는 바닥 반사 방지 코팅물을 가지 됐으고 있다.

본 발명의 신규 반사 방지 고팅물은 포토레지스트로부터 기관에 완전한 이미지를 이전할 수 있는 우수한 건조 예정 특성과, 특히 193 nm에서 반사 노정 및 막인 폭 변화 또는 정류파를 막는 우수한 춤수 특성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 또한, 설점적으로 반사 방지 코팅물과 포토레지스트 쾰름 사이의 상호 혼합이 존재하지 않는다. 또한, 만사 방지 코팅물은 우수한 용액 안정성을 가지고, 특히 우수한 코팅 특성을 갖는 박멸름을 행성하는데, 후자는 석판 인쇄술에 특히 유리하다. 반사 방지 코팅물을 포토레지스와 함께 이미지 공정 중에 사용하는 경우, 선명한 이미지가 얻어진다.

발명의 개요

본 발명은 포토레지스트와 함께 사용하기 적합한 신규 반사 망지 코딩 조성물에 관한 것으로서, 상기 조성물은 공중할 제, 열적 산 발생제 및 용예 조성물을 포함한다. 또한, 본 발명은 이러한 조성물을 황석관 인쇄에 사용하는 방법을 포함 한다. 상기 조성물은 약 130 nm(나노미리) 내지 약 250 nm 범위의 방사선을 자하게 초수하게

신규 조성물의 중합체는 하기 화학식 1의 구조를 갖는다:

화학식 1

상기 식 중.

X는 CO2, 0 또는 SO2 이고, n=0 또는 1이며, x는 정수이고, y는 0 또는 정수(단, n=0이면, y는 정수임)이며,

R은 수소, 할로겐, 니트로, 알킬($C_1 - C_4$), 알콕시($C_1 - C_4$) 또는 에스테르($C_1 - C_4$)이고, m=1-4이며,

R, 내지 R, 은 독립적으로 수소, 할로겐, 알킬(C1 - C4), 알리시플릭기, 알콕시(C1 - C4), 에스테르(C1 - C4), CO2 (알 킬)OH, CO2 (알킬)COCH2 COCH3 이며, 또한 R, 과 Rs은 함께 포화 고리 또는 무수물을 형성한다.

중합체는 폴리(히드록시스티렌 - 메틸 메타크릴레이트), 폴리(히드록시페닐 메타크릴레이트 - 메틸 메타크릴레이트), 폴 리(히드록시페닐 메타크릴레이트) 또는 이들의 호한물이 바람지하다

열적 산 발생체는 90℃ 이상, 바람직하게는 150℃ 이상 및 더 바람직하게는 190℃ 이상에서 활성화된다.

신규 조성물의 용매는 유기 용매로서, 특히 저독성이고, 우수한 코팅 및 용해도 특성을 더 갖는 용매이다. 저독성을 갖는 것으로 알려져 있고, 또한 본 조성물의 고체 조성물을 용해시키는 데 유용한 유기 용매로는 포로핑렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 에틸 락테이트(EL) 및 2 - 템타논이 바람 직하지만, 다른 저독성 용매들도 단독으로 또는 호합문로 사용될 수 있다.

또한, 본 발명은 신규 반사 방지 코팅 조성물 층과, 그 위에 비방향족 중합제, 광활성 화합물 및 포토레지스트 용대를 포 함하는 포토레지스트 코팅물을 갖는 기관을 포함하는 제품에 관한 것이다.

또한, 본 방병은 기반산에 이미지를 행성하는 방법을 포함한다. 기획을 본 방병의 반사 방지 고명물의 필름으로 고명한 후, 가열하여 일의의 잔류 용배를 제기하고 고명물을 불용화시킨다. 이후, 포토레지스트 용액에서 얻은 필름은 빈사 망 지 코팅물의 상부에 형성시킨 후, 더 가영하여 실점으로 포토레지스트 용배를 제가한다. 포토레지스트 관립는 마람격하 계는 193 mm 발간한 비방향족 중합제를 포함함)은 마스크를 통해 이미지 방식으로 약 130 mm 내지 약 300 mm 발 위의 자식선에 노출시키고, 알칼리 수성 현박에 처리하여 포토레지스트 패턴을 얻는다. 바람직하게는, 포토레지스트는 비병향족 중합체, 광활성 화합을 및 포토레지스트 용배를 포한한다. 현상 단계 친구의 기관을 가열하여 양점의 이미지를 얻을 수 있다. 이후, 노출된 반사 방지 필름을 주로 산소 한유 플라즈마에서 예정 마스크 역할을 하는 포토레지스트 패턴으로 건강 예정한 수 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 신규 반사 방지 코팅 조성물에 관한 것으로서, 상기 조성물은 중합제, 가교제, 열적 산 발생체 및 용매 조성물 을 포함한다. 또한 본 발명은 이러한 조성물을 광석판 인쇄에 사용하는 방법을 포함한다. 신규 조성물의 중합체는 하기 화학식 1의 구조를 갖는다.

화합식 1

상기 식 중.

X는 CO₂, O 또는 SO₂ 이고, n=0 또는 1이며, x는 정수이고, y는 0 또는 정수(단, n=0이면, y는 정수임)이며,

R은 수소, 할로겐, 니트로, 알킬($C_1 - C_4$), 알콕시($C_1 - C_4$) 또는 에스테르($C_1 - C_4$)이고, $m=1 \sim 4$ 이며.

R, 내지 R, 은 독립적으로 수소, 할로겐, 알킬(C₁ - C₄), 알리시클릭기, 알콕시(C₁ - C₄), 에스테르(C₁ - C₄), CO₂(알 킬)OH, CO₂(알킬)COCH₂COCH₃이며, 또한 R, 과 R, 은 함께 포화 고리 또는 무수물을 형성한다.

상기 중합체는 원자외선 영역, 특히 약 193 nm영역의 방사선을 흡수하는 데 특히 효과적이다.

본 발명의 중합체는 배놀게 단위만의 동종중합체일 수 있으며, X는 CO₂, O 또는 SO₂이고, n=1이며 y=0이다. 이러한 동중중합체의 예는 품리(히드록시페닐 메라크린테이트)이다. 본 발명은 중합체 주성분으로서 품리히드록시스티벤 또는 노블락을 배제한다.

또한, 본 발명의 중합체는 하기 화학식 2의 구조를 갖는 1개 이상의 반복 폐늘계 단위와 하기 화학식 3의 구조를 갖는 1개 이상의 반복 비방향족 단위로 이루어진 공중합제를 포함할 수 있다:

화하시 2



화학식 3



패함과 단위는 원자의선 영역에서 흡수하는 발색단뿐만 아니라 가고 부위를 제공한다. 하드목실기는 오르토 위치 또는 파라 위치에 있는 것이 바람적하고, 과라 위치인 것이 더 바람적하다. 다른 치환기들은 방향족이 아니고, 장과장 uv(의 320 mm 내지 450 mm)에서 흡수를 얻으키는 임의의 공역 구조를 포함하지 않으면, 방향족 고리상에 존재할 수도 있다. 쾌할과 공액되는 - N=N - 또는 - C=C - 와 같은 치환기들은 배계한다. 방향족 고리의 치환기는 수소, 알킴, 알콕시, 에스테르, 니트로 또는 항로겐이 바람적하고, 이것의 예로는 메팅, 에릴 프로팅, 이소프로팅, 부팅, t, 부팅, 에독시, 이목시, 프로젝시, 부독시, 아세독시 및 불글로인의, 수소, 니트로 또는 알킬이 더 바람적하다. 제출은 주사슬에 직접 또는 연결기 X를 통해 결합된 수 있으며, 이기서 X는 CO 2, SO2 또는 아이고, CO2가 바람적하다. 공중함에는 단일 형태의 패는 연계 단위의 훈합복을 포함할 수 있다. 다른 치환기를 사용하여 무정 성실(예, 집확성, 용해도, 흡광도 및 캠돔 형성성)을 강화시킬 수 있다. 비방광족 단방와 중 항상이를 가장하게 바람의한 배끌게 단위의 흔들러 하드목시스터면, 히드목시계될 메타크릴웨이트 또는 이름의 혼합받아.

비방향족 단위는 방향촉기를 포함하지 않은 임의의 불포화 단위일 수 있다. 증합 반응에 유용한 공단량체의 구체에는 아크릴슨, 메타크릴슨, 아크릴레이트, 메타크텔레이트, 말래산 무수물, 아크렐로니트릴, 비닐 에테르 동이다. 비방향촉 중단량체는 단독으로 또는 반사 방지 코랭동에 요구되는 특성에 따라 2종 이상의 비방향촉 공단광체의 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 다른 지환기를 사용하여 특정 성실(예, 집착성, 용해도, 휴광도 및 필름 형성성)을 강화시킬 수 있다.

공중합제내 폐돌계 단위/비방향략 단위의 비율은 반사 방지 코탱물에 요구되는 성점에 따라 변화시킬 수 있는데, 특히 히드콕시스터렌 또는 이것의 유도제를 폐물계 단량세로서 사용하는 경우, 폐물계 단위는 약 35 불% 내지 약 85 물% 범위인 것이 바람져하고, 약 4 동% 내지 약 55 물%가 더 바람석하다.

193 m에서 신규 조성물의 홈수 파라미터(k)는 타원 핀광 반사법을 사용하여 측정시 약 0.3 내지 약 0.7의 범위이고, 바립적하게는 약 0.5 내지 약 0.65 범위이다. 공접물(n)의 값은 약 1.25 내지 1.9의 범위이다. 193 mm에서 상기 조성물이 흡수 특성이 우수하기 때문에, 배우 얇은 반사 방지 핀통(약 40 mm위)이 사용될 수 있다. 이것은 포트레지스트 핀통이 얇고, 반사 방지 필류용 예칭 마스크로서 역할을 해야 하는, 193 mm에 민감한 비방향족 포트레지스트를 사용하는 경우에 특히 유리하다. 반사 방지 코딩물의 필름 두께는 150 mm 이하인 것이 바람직하고, 90 mm 이하인 것이 더 바람직하고,

본 방명의 충합계는 당기술 분야에 공직된 일임의 표준 충합병(예, 자유 라디칸, 송이온성 또는 양이온성 공중합병)의 의해 계조될 수 있다. 용역 중합, 에달권 중합, 별크 중합, 현탁 중합 등을 사용하여 중합계를 합성할 수 있다. 또한, 중합체는 컵(capped) 단령제로부터 합성될 수 있는데, 예를 통면 제출계 단량체의 히트록실기를 중합 전에 아세폭시와 같은 기로 차단시킨 후, 중합체가 합성된 후에 캠핑기(capping group)를 가수분해함으로써 본 발명의 신규 조정물의 중합체를 얻는다. 공항체에는 다양한 구조(에, 뱀만, 봄목, 그래프트 구조 등을 가질 수 있다. 중합체의 무게 평균 분 자랑은 1,500 내지 약 50,000에 대한, 함부 등 학생(이는) 지원 약 50,000에 대한 학교(이는) 반사 방지 코팅물 용도의 우수한 필름 형성성을 얻지 못하고, 무게 평균 분사량이 나무 높으면, 용해도, 지장 안성성 등과 같은 성실이 처하될 수 있다.

다양한 가교제가 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 산 존재하에서 중합체를 가교시킬 수 있는 임의의 적당한 가교제 를 사용한 수 있다. 이러한 가교제의 에는 펜라민, 메틸움, 클리콜우릴, 최드록시 알킬 아미드, 예족시 및 예혹시 아민 수지, 블록화의 이소시아네이는 및 다비난 단량제이다. 맨라민(예. 핵사메록시메틸 멜라민), 글리콜우딜(예. 테트라키 스(에족시메틸)글리콜우릴) 및 방향족 메텔용(예. 2.6 - 비스레드록시메틸 p. 크레좋う) 바라격하다.

본 발명의 열적 산 발생체는 90°C 이상 내지 250°C 이하의 온도로 가열되면 산을 발생하는 화합공이다. 산은 가고제와 함께 중합제를 가고시킨다. 영처리 후의 반사 방지 관름은 크명 또토레지스트에 사용되는 용배에 불용성이고, 또한 포 트레지스트를 이미지화하는 데 사용되는 알칼리 현상에이도 불용성이다. 바람직하게는, 열직 산 발생제는 90°C, 바람직 하게는 150°C, 더 바람직하게는 190°C에서 활성화된다. 반사 방지 관름을 충분한 시간 동안 가열하여 고리당을 가고시 킨다. 열적 산 발생체의 에는 니트로펜질 토실래이트(예, 2 - 니트로펜질 토실레이트, 2,4 - 디니트로펜질 토실레이트, 2,6 - 디니트로펜질 토실레이트, 4 - 니트로펜질 토실레이트, 나트로펜질 팬젠설보네이트(예, 2 - 트리플루오로메틸 - 6 - 니트로펜질 4 - 니트로펜젠설보네이트), 페놓게 설포네이트, 어트에 네트에 네트에 네트에 네트에 에 페닐 4 - 메목시벤제설보네이트)이다.

증한체가 용액 중에서 가고되는 경우, 유리 산 또한 사용될 수 있지만 열적 산 밤생제가 유리산에 비해 더 바람직한데, 이것은 시간 경과에 따라 반사 방지 용액의 저장 안정성은 산 존재에 의해 영향을 받을 수 있기 때문이로 만나 방지 될 등이 기관장에서 가입되는 경우에만 열적 산 밤생제가 활성화된다. 열적 산 밤생채는 중합체를 효과적으로 가고시키는 테 바람직하지만, 가열로 중합체를 가교시키는 경우, 중합체 및 가고제를 포함하는 반사 방지 조성을 또한 사용할 수 있 다.

는 발명의 조성물내 공중합계의 양은 조성물의 고형분에 대해 약 90 중말% 내지 약 50 중말%, 바람격하게는 약 55 중 병% 내지 약 70 증량%, 내 바람리카씨는 약 80 중명% 내지 약 70 증량%로 변화시킬 수 있다. 본 발명의 조성물내 7 교계의 양은 조성물의 고형분에 대해 5 중망% 내지 약 50 증량%, 바람리하게는 15 증망%, 내지 약 30 증황였도 변화 시킬 수 있다. 본 발명의 조석물내 열적 산 발생체의 양은 조성물의 고형분에 대해 약 0.1 중말%, 대기 약 5 중망%, 바 참격하게는 0.5 충명% 내지 약 3 중망%, 더 바람리하게는 1 동양%, 대기 약 2 天량%로, 변화시킬 수 있다.

본 발명에 사용될 수 있는 전형적인 용매는 혼합물 형태로 또는 단독으로 사용될 수 있고, 예를 들면 프로핀렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세터이트(PCMEA), 프로젝렌 글리콜 모노메틸 에테르(PCME), 에딜 락테이트(EL), 2 - 웹타는, 시클로젠타는, 시클로젝사는 및 각부터로박론을 들 수 있으나, PCME, PCMEA 및 EL 또는 이들의 혼합골이 바람직하 다. 일반적으로, 자독성, 우수한 크림 및 용쇄도 독서울 같는 옷메가 바람직하다.

반사 방지 코팅 조성물은 본 발명의 공중합체, 가교제 및 열적 산 발생체 및 적당한 용매 또는 용매의 혼합물을 포함한 다. 코팅 성능을 증가시키기 위해 기타 성분(예, 단량체성 열료, 처급 알롭, 표면 균염체, 접착 촉진체, 소포제 등)을 철 가할 수 있다. 성능에 부정적인 영향을 주지 않는다면, 다른 중합체(예) 노불만, 폴리히드록시스티렌, 폴리베탈메타크릴 레이트 및 폴리아릴레이트)를 조성물에 철가할 수 있다. 상기 중합체의 양은 조성물의 총 고형분의 50 중량% 미만으로 유지하는 것이 바람리하고, 20 중량% 미만인 것이 더 바람리하며, 10 중량% 미만이 보다 더 바람리하다.

반사 방지 필름을 기관 상부에 교명하여 건조 예정을 하기 때문에, 관름은 금속 이온 농도가 충분히 낮고, 반도체 장비 의 특성에 불리한 영향을 주지 않을 정도로 충분한 순도를 갖도록 구상한다. 중합체 용예을 이온 교환 칼림 통과, 여과 및 추출 과정과 같은 처리를 하여 금속 이온의 농도를 감소시키고 입자를 간소시킬 수 있다.

당기술 분야의 당업자에게 곳지된 기술(예, 철지, 스편, 교병 또는 분무)을 사용하여 반사 방지 코팅 조심물을 기관상에 고팅한다. 반사 방지 코팅물의 필름 두께는 약 20 nm 내지 200 nm 범위이다. 당기술 분야에 공지된 바와 같이, 최적의 필름 두께는 약 20 nm 내지 200 nm 범위이다. 당기술 분야에 공지된 바와 같이, 최적의 필름 두께는 포트레시스트에서 정류과가 관광되지 않는 곳으로 결정한다. 이 선규 조성물의 정우, 필름의 증수 및 출절 물 특성이 우수하기 때문에 매우 얇은 고링물을 사용할 수 있다는 것을 우연히 발견하였다. 코팅물을 핫플레이트 또는 대류 오븐상에서 충분한 신간 동안 더 기업하여 임의의 존류 용매를 제거하고 가교를 유도하므로써, 반사 방지 코팅물을 불용화시켜 반사 방지 고팅물과 포트레지스트 충 사이의 상호 혼합을 막다.

포토레지스트는 반도체 업계에 사용되는 형태들 중 임의의 것일 수 있는데, 단 포토레지스트내 광활성 화합물 및 반사 방지 코팅물이 이미지 공정에 사용되는 노출 화장을 흡수해야 한다. 테가티브 작업성 및 포지티브 작업성의 2가지 형태의 포트레지스트 조성품이 있다. 테가티브 작업성 포트레지스트 조성 물을 방사선에 이미지 방식으로 노출시키면, 방사선에 노출된 레지스트 조성품의 영역은 현상액이 덜 용배되는(예.) 교 반응이 일어남) 반면, 포트레지스트 교령품의 비노출 영역은 이 용액에 비교적 잘 녹는다. 따라서, 노출된 테가티브 작업성 레지스트를 현상액으로 처리하면, 포토레지스트 교명품의 비노출 영역이 제기되어 고명품내 테가티브 이미지를 생성함으로써, 포토레지스트가 중착된 하부 기차면이 소계 부분을 드러내게 되다.

다른 한편, 포지티브 작업성 포토레지스트 조성물을 방사선에 이미지 방식으로 노출시키면, 방사선에 노출된 포토레지 스트 조성물의 영역은 현상력에 잘 녹단(예, 자리옮김 반응이 일어남) 반면, 노출되지 않은 영역은 현상액에 비교적 불 용성이다. 따라서, 노출된 포지티브 작업성 포토레지스트를 현상액으로 처리하면, 코팅문의 노출 영익이 제기되어 포토 레지스트 코팅대 포지티브 이미지를 생성한다. 즉, 하루 기관면의 소청 부분이 드리나게 된다.

현계, 포지티브 작업성 포토레시스트 조성물은 네가티브 작업성 포토레시스트에 비해 선호되는데, 이것은 포지티브 작업성 포토레시스트 포상물이 통상적으로 더 나온 분해 성능 및 페린 이건 복성을 가지기 때문이다. 포토레시스트 분해 등은, 노출 및 현상 후에 교도의 아미지 가장자리 청에도를 가지면서 레시스트 조성물이 광마스크에서 기관으로 이전할수, 노출 및 현상 후에 교도의 아미지 가장자리 청에도를 가지면서 레시스트 조성물이 광마스크에서 기관으로 이전할수 있는 가장 작은 형상으로 규정된다. 현재 많은 제조 응용 분야에서는, 약 1 ㎞ 미만의 레시스트 분례등이 필요하다. 또한, 현상된 포토레시스의 벽 측면도는 기관에 대해 거의 수직인 것이 거의 항상 바람리하다. 레지스트 교명물의 현상 및 비현상 영역 사이의 이러한 경제는 마스크 이미지를 가만상으로 정확하게 패턴 이전시킨다. 이것은 소형화 경향이 장네의 임계 치수를 감소시킬에 따라 더 중요하다.

또한, 단파장(약 130 nm 내지 약 250 nm)에 면감한 포토레지스트는 마이크론 미만의 기하 구조가 요구되는 곳에 사용될 수 있다. 비방향족 중합체, 광산 발생체, 임의로 용해도 억제체 및 용매를 포함하는 포토레지스가 특히 바람직하다. 선행 기술에 공지되어 있는 193 nm에 민감한 포토레지스트는 본 명세서에 참고로 인용된 문헌(유럽 특허 제794458호, WO 제97/33198호 및 미국 특허 제5,585,219호]에 기술되어 있으나, 193 nm에 민감한 어떠한 포토레지스트도 본 발명의 반사 방지 조성물의 상부에 사용될 수 있다.

본 발명의 방법은 기관을 신규 반사 방지 고명물로 고명하는 단계, 및 핫플레이트 또는 대류 오본에서 충분한 고은으로 충분한 시간동안 가열하여 코딩 용배를 제거하고 충혈쇄를 충분할 정도로 가교시켜서 고명물이 포토레지스트의 코멀 용액 도는 수실 알갑리 현탁역에 녹지 않게 하는 단계를 더 포한한다. 당기를 분야에 공지된 방법을 사용하여 가장자리비그 제거제를 기관의 가장자리를 손질하는데 적용할 수 있다. 바람직한 온도 범위는 약 90℃ 내지 약 250℃이다. 온도가 90℃ 이하인 경우에 용매가 불충분하게 제거되거나 또는 가교망이 불충분하고, 250℃ 이상의 온도에서는 조성를 이 화학적으로 불안정하게 될 수 있다. 이후, 또토레지스트 웹용을 반사 함치 필시 코딩랑 상부에 고명하고 소성하여 포토레지스트 용매를 실절적으로 제거한다. 포토레지스트를 이미지 방식으로 노출시키고 수성 현탁액 중에서 현상하여 처리된 포토레지스트를 제기한다. 현상액은, 예를 들면 수산화테트라메일당모늄을 포함하는 알칼리 수용에이 바람적하다. 임의 가일 단계를 한 가의 정보 맛도 함께 보증 보고 당입한 수있다. 포토레지스트를 괴미리에 과외하는 과정은 당기술 분야의 당입자에게 공지되어 있으며, 사용되는 특정 형대의 레지스트에 따라 최적화시킨다. 이후, 패턴 의단을 작당한 에칭 캠비에서 건조 예청시켜 반사 방지 필름의 노출 부분을 제거하고, 찬류하는 포토레지스트는 에칭 카드 가입 상용와 수 있다.

반사 방지 코팅물과 포토레지스트 사이에 중간층을 두어서 상호 혼합을 막는데, 이것을 본 발명의 범주에 둔다. 중간층 은 용제로부터 주형된 비활성 중합체로서, 중합체의 일레로는 폴리설폰과 폴리이미드이다.

하기의 특정 실시에는 본 발명의 조성용는 계조 및 이용하는 방법을 상세히 기술한 것이다. 그러나, 이들 실시에는 어떠 한 방법으로도 본 발명의 범주를 제한 또는 한정하고자 하는 것은 아니며, 본 발명을 실시하기 위해 메타적으로 사용되 는 반응 조건, 파라미터 또는 수치를 제공하는 것으로 파악해서는 안된다. 실시예

실시예 1

본 발명의 반사 방지 코팅물의 상부에 코팅하기 위해 사용하는 포토레지스트를, 메발로닉 락톤 메타크릴레이트와 2 - 메 틸아다만틸 메타크릴레이트의 공중합체 3,311 g. 디페닐아이모도늄 노나품투오로 - 1 - 판단설포네이트 0.1361 g. 피페 리단 에반을 0.0225 g. 맛 에틸 락테이트 20 g과 함께 배합하였다. 상기 용액을 0.45 m. 및 0.2 m 여과기를 통해 여과하였다. 포토레지스트 용액을 500 mm 두제로 코팅하여 115°대서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 mm 눈을 도구들 사용하여 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt%의 수산화테르카멜탈인모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경(SEM)하에서 관함시, 라인 및 공간 패턴은 수용하기 어려운 정류파를 보여 주었다.

실시예 2(비교예)

풀리(4 - 히트톡시스터행) 1.0 g. 테트라기스(메목시메팅)글리콜우틸(Powder link(등록 상표명), 미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재의 사이백(Cytec)인티스트리즈의 제품) 0.299 g, p. 나트로벤결 도실레이트 0.013 g을 에밀 바티이트 45.0 g에 올레시집으로써 반사 방지 코탱 조성물을 제조하였다. 상기 용액은 0.45 때 및 0.2 km 여자기복 등례 여자 하였다. 반사 방지 코탱 조성물로 고평한 실리한 웨어제를 220°에서 60초 동안 소성하여 얻은 반사 방지 코탱들의 마성질권 50 ket 가에 바이를 1.4 Woollan(등록 상표명) VASE 스펙트립 타원 편공 반사 측정기로 185 nm 내지 1000 nm 범위에서 타원 현광 반사범에 의해 분석하였다. 450 nm 과장에서 6개의 입사각(55 ~ 80°사이에서 5°간격) 하에서 데이타를 구가장 결과, 2500 개 이상의 개별 타원 편공 반사를 정하였다. 모든 측정은 역할 평균을 사용하였다. 역학 평균은 캠프 출터이 매우 감소되는 DUV 범위에 유용하다.

초기에, 필름을 순수한 유권체(즉, 투명)라고 가정하고, > 400 nm 파장 범위에서 필름을 분석하였다. 이러한 분석 결과는 미지의 필름 두께뿐만 아니라, 장파장 범위에 대한 굴절분 n의 실비율을 기술하는 한조의 Cauchy 계수를 결정 한다. 이후, 초기 본석에서 알게 된 필류 두메로 메이터를 각 과장에서 분석한 전파, 각 필통에 대한 한 조의 분산 커브 n(굴절함) 및 k(종수 파라미터)에 도달하게 되었다. 이 방법을 사용하여 각 필름을 분석하였다. 굴절률은 1,73인 것으 로 나타났고, 홍수 파라미터는 0,901의업단.

실시에 1의 포트레지스를 사용하여 반사 방지 코팅 배합물의 성능을 평가하였다. 본 실시에의 반사 방지 코팅 배합물로 약 40 nm 두께의 필름을 규소 웨이과상에 코팅하여 200℃로 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시에 1의 포트레지스트 용액을 500 nm 두께로 교팅하여 115℃에서 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 소성하고, 2.38 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 헌상하였다. 포토레지스트 이미지에서 경류파가 관절되었다.

실시예 3

풀리(4 - 히드록시스티렌 - co - 메틸 메타크릴레이트(52:48)) 6 g, 2,6 - 비스히드록시메틸 p - 크레졸 1.8 g 및 p - 돌루 엔 설폰산 1수화품 0.078 g을 메릴 락테이트와 프로핑렌 글리를 모노메릴 에테르 아세테이트의 1:1 혼합 용패에 용해 시킨으로써 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 용액을 0.45 m 및 0.2 m 여파기를 통해 여파하였다. 실시에 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코팅물의 n(굴설활) 및 k(흡수 파라미타)를 얻었다. 굴정률은 1.466으로 나타났고. 홍수 파라미터는 0.576이었다. 2000에서 60초 동안 소성하이 프로펜웹 글리콜 모노메틸 에티르 아세테이트 (PCME A)에 60초 동안 단계 두는 경우, 반사 방지 코명물의 렌홈 두께 손실망은 1.8% 미만인 것으로 나타났다. 심시에 1의 포트레시트를 사용하여 반사 방지 코탱 배합분의 성능을 됐가하였다. 본 실시에의 반사 방지 코탱 배합분을 지수 해이 되었다. 보실시에 1의 포트레지스트 용액 6500 mm 두계의 필름을 코탱하고, 2000에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 4성시에 1의 포트레지스트 용액 6500 mm 두계로 코탱하고, 115℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노슬 모구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화태트라메립안되는 수용액을 사용하여 60초 동안 현성하면 수상한 후, 2.38 wt% 수산화태트라메립안되는 수용액을 사용하여 60초 동안 현성하면, 주사 전자 전마장하에서 관찰시, 라인 및 중간 패턴은 정류파가 보이지 않았는데, 이것은 바닷 반사 방지 교명물의 효과를 나타냈다.

실시예 4

종리 (4 - 최도록시스터 웹 - co - 메틸 메타크텔레이트(52:48)) 3 g, 2,6 - 비스히드록시메틸 p - 크리를 0.9 g 및 p - 통무 연 센존산 1 수화를 0.0039 g을 에틸 타데이트 27 g에 통해식점으로 반사 망지 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 용액 6 0.45 m 및 0.2 m 여파기를 통해 여파하였다. 실시에 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 교병본의 ((ਕ)레팅 및 k (참수 파라비타)를 얻었다. 물건물은 1,466으로 나타났고, 홍수 파라비타는 0.576억였다. 2000 에서 60초 동안 소성화 이 프로렌젤 글리를 모노메릴 에테르 아세테이트(PGMEA)에 60초 동안 답귀 누는 경우, 만사 방지 교병문의 권통은 및 사용 이 프로렌젤 글리를 모노메릴 에테르 아세테이트(PGMEA)에 60초 동안 답귀 누는 경우, 만사 방지 교병된의 원통은 생기를 제 순실량은 0% 인 것으로 나타났다. 실시에 1의 포토레지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 해함들의 성능은 체가하였다. 난 선실적의 반사 방지 교명 배함들은 성능은 해가하였다. 보석하였다. 이후, 실시에 1의 포토레지스트 용역을 500 mm 두메의 필통을 교명하고, 2000 에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시에 1의 포토테지스트를 가매로 교명하여 11,51억에 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 mm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시했다. 노출된 웨이퍼를 1100 에서 60초 동안소 성한 후, 2.38 wt% 수산하테트라메틸란노함 수문역을 사용하여 60초 동안 천상하였다. 주사 전자 현미경하에서 반활 시, 한단 및 공간 메틴은 경투자를 보이지 않았는데, 이것은 바닥 반사 방지 교명물의 효과를 나타냈다.

실시예 5

종리(4 - 최도록시스터센 - co - 메릴 메타크텔레이트(52:48)) 3 g. 2,6 - 비스히드록시메밀 p - 크레종 0.9 g 및 p - 니트 로펜질 트실레이트 0.0039 g을 어릴 라테이트 27 g에 용해시킬으로써 반산 망괴 코델 조성물은 계조하였다. 상기 용액을 0.45 m 및 0.2 m 여파기를 통해 여파하였다. 실세에 20 기술된 바와 같이, 반사 망괴 코팅목 n (2 한월) 및 k (홈수 파라미터)를 얻었다. 굴청들은 1.466으로 나타났고, 홍수 파라미터는 0.576억있다. 200℃에서 60초 동안 소성하여 프로펜렌 군리를 모노매릴 에테르 아세메이트(PCMEA)에 60초 동안 담귀 두는 경우, 반사 망괴 코팅남의 필봉부 위 선실량은 0% 인 것으로 나타났다. 실시에 1의 포토레지스트등 사용하여 반사 망괴 코팅 배합들의 성능을 제가하였다. 본실시에의 반사 망괴 코팅 배합들의 성능을 위가하였다. 는 실시에의 반사 망괴 코팅 배합들의 성능을 위가하였다. 는 생실시에의 반사 망괴 코팅 배합들의 성능을 위가하였다. 는 신성하였다. 이후, 실세에 1의 포토테지스트등 사용하여 반사 망괴 코팅 배합들의 성능을 위가하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출하였다. 노출된 웨이퍼를 110 ℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출하였다. 노출된 웨이퍼를 110 ℃에서 60초 동안 소성한 전, 2.38 wt% 수십차테르라메틸일보급 수용생을 사용하여 60초 동안 천상하였다. 주사 전자 현미정하에서 관함 시, 라틴 및 공간 배팅은 정부바를 보이고 않았는데, 의견은 바닥 반사 방지 코딩목의 효과를 나타낸다.

실시예 6

폴리(4 - 하드록시스티렌 - co - 메틸 메타크릴레이트(52:48)) 3 g, 사이벤(Cymel, 등록 상표형) 324(미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재의 사이텍 인터스트리즈의 제품) 0.9 g 및 p - 니트로벤질 토실레이트 0.0195 g을 에틸락테이트 2 7 g에 용해시킴으로써 반사 방지 코먼 조정물을 제조하였다. 실시에 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코팅물의 n[급정 팅) 및 k(흡수 파라미터)를 얻었다. 굴절물은 1.466으로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.576이었다. 200℃에서 60호 통 안 소성하여 프로필렌 글리콜 모모메틸 에테르 아세테이트(PCMEA)에 60초 동안 남귀 두는 경우, 만사 방지 코팅물의 편을 두께 손실랑은 0% 인 것으로 나타났다. 실시에 1의 또트렉지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 배합불의 성능을 평가하였다. 본 실시에의 반사 방지 고팅 배합물로 규소 웨이비상에 약 40 nm 두께의 필급을 코팅하여 200℃에서 60초 등안 소성하였다. 이후, 실시에 1의 포토렉시스트 용액을 500 nm 두세로 교명하여 115℃에서 60초 동안 소성하였다.이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 살기 웨이배를 이미지 방식으로 노출시겠다. 노출된 웨이배를 110℃에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화대료라메달라모등 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전파 전비생하에서 관심시, 라인 및 공간 패턴은 정류파를 보이지 않았는데,이것은 바닥 반사 방지 고명물의 효과를 다け낸다.

실시예 7

좋라(4 - 히드루시스티덴 - co - 메틸 메타크릴레이트(52:48)) 0.75 g, 사이벨(등록 상표명) 324(미국 뉴저지주 웨스트 피터슨 소재의 사이터 인더스트리즈의 제종) 0.112 g 및 2.6. 비스(히드루시메틸 p. 클레즐) 0.112 g 및 p. 나트 로벤전 토실레이트 0.0037 g출 에텔 락테이트 36:25 g에 용제(집으로써 반사 방지 코딩 소전불을 제조하였다. 쉽시 이 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코딩본의 n(굴절률) 및 k(출수 파라미터)를 얻었다. 굴절률은 1.452로 나타났고, 총수 파라미터는 0.555이었다. 200℃에서 60초 중안 소성하여 프로펜린 한대를 모드내릴 에테르 아세테이트(PCME 사이 60초 등안 한대 두는 경우, 반사 방지 코딩 병원을 의 제품 수 교육된 한대로 모드내릴 에테르 아세테이트(PCME 사이 60초 등안 한대 두는 경우, 반사 방지 코딩 베함들의 성능을 평가하였다. 본 실시에의 반사 방지 코딩 베함글로 규소 웨이퍼상 이약 40 mm 두께의 필름을 고딩하여 200℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시에 1의 포트레지스트 용액을 500 mm 두께로 코딩하여 200℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시에 1의 포트레지스트 용액을 500 mm 두께로 코딩하여 15℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시에 1의 포트레지스트 용액을 500 k 등에 40 mm 두메를 고딩하여 200℃에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화테드라메필압모급 수용액을 사용하여 60초 동안 한상하였다. 주사 전자 현미강하에서 관찰시, 라인 및 광간 패턴은 정류파를 보이지 않았는데, 이 것은 바닥 반사 방지 코딩들의 효과를 나타낸다.

실시예 8

품리(4·히드목시스티렌·co-메틸 메타크릴레이트(62:48)) 0.75 g. 사이엘(등록 상포명) 324(미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재의 사이텍 인터스트리즈의 제품) 0.224 g. 테트라키스(메목시메밀)글리콜우릴[과우더링크(등록 상포명), 미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재의 사이텍 인터스트리즈의 제품] 및 p. 나트로벤볼 트실레이트 0.0097 g을 어릴 딱 테이트 36.25 g에 용해시킴으로에 반사 방지 코랭 조성삼을 제조하였다. 상기 용액을 0.45 m 및 0.22 m의 여파기를 해 여파하였다. 실시에 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 교명을의 (62 현황) 및 k(종주 파라비리)를 현 있다. 큼 참해 여파하였다. 실시에 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 교명을에 162 현황) 및 k(종주 파라비리)를 현 있다. 금천를 은 1.442로 나타났고, 홍수 파라비리는 0.532이었다. 200℃에서 60초 동안 소성하여 프로펠렌 글리콜 모노메밀 에테 르 아세테이트 (PCMEA)에 60초 동안 남귀 투는 경우, 반사 방지 교명율의 쾰른 두께 손실왕은 0% 인 것으로 나타났고, 로 아세네이트 포트레지스트를 사용하여 반사 방지 교명 배합물의 성능을 웹가하였다. 본 실시적의 반사 방지 교명 배합물의 감소를 보고 웨이퍼상였다. 이후, 실시에 1의 포트 레지스트 용액을 500 mm 두께의 필름을 교명하여 200℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시에 1의 포트 레지스트 용액을 500 mm 두께로 교명하여 115℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 133 mm 소출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화테트라 메틸암보늄 수용병의 60초 동안 현상하였다. 주사 전차 현미경하여서 관찰시, 라인 및 공간 패턴은 정류파를 보이지 않았는데, 이것은 바닥 반사 방지 교명들의 효과를 나타낸다.

실시예 9

폴리(4 - 허드복시스티덴 -co - 메틸 메타크릴레이트(52:48)) 0.75 g, 핵사메독시메틸 멜라민 0.13 g 및 p - 니트로맨 절 토실레이트 0.0097 g을 에틸 락테이트 36:25 g에 용례시킴으로써 반사 방지 코탱 조성불을 제조하였다. 상기 용액 은 0.45 m 및 922 m의 여파기를 통해 여파하였다. 실시에 2에 기준된 바와 같이, 반사 방지 코탱물의 n(굴절을 및 k(춤수 파라미터)를 얻었다. 굴정불은 1.445로 나타났고, 촉수 파라미터는 0.545이었다. 200℃에서 602. 동안 소성 하여 프로젤렌 글리콜 모노메릴 에테르 아세테이트(PCMEA)에 60초 동안 담궈 두는 경우, 반사 방지 코팅물의 필름 두게 손실망은 0%인 것으로 나타났다. 실시에 1의 포트레지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 배형물의 성능을 평가하였 다. 본 실시에의 반사 방지 크링 배합물로 구소 웨이퍼상에 약 40 nm 두께의 웹름을 코팅하여 200℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시에 1의 포트레지스트 용액을 500 nm 두께로 코팅하여 115℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출원 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 소 생기에 50~2.38 wt% 수산화테르라메틸앙모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경하에서 관찰 시, 라인 및 국간 배원은 정류과를 보이지 않았는데, 이것은 바닥 반사 방지 코딩물의 효과를 나타냈다.

실시예 10

품리(4 - 히드목시스티벤 -co - 메틸 메타크텔웨이트(52-48)) 0.75 g, 액사메목시메텔 벤라민 0.224 g 및 p. 니트로벤 집 도설레이트 0.0195 g을 에릴 락레이트 36.25 g에 용해시키으로써 반사 방지 교명 조상물을 제조하였다. 상기 용에 옵 0.45 m 및 0.2 m 여파기를 통해 여과하였다. 실시에 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 고명물의 n(급정원) 및 k (춤수 파라미터)를 얻었다. 휴정물은 1.455로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.536이었다. 200℃에서 60초 동안 소성하여 프로텐렌 플리캠로 모노메텍 에테르 아세테이트 (PGMEA)에 60초 동안 담게 두는 경우, 반사 방지 고명물의 결류 두에 순실량은 0%인 것으로 나타냈다. 실시에 이외 포트레이스트를 사용하여 반사 방지 고명 배합들의 성능을 평가하였다. 본 실시에의 반사 방지 고명 배합들을 전망하여 1의 포트레이스트를 사용하여 반사 방지 고명 배합들의 성능을 평가하였다. 본 실시에의 반사 방지 고명 배집들을 500 mm 두에게 모모바라에 1.15℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 19 3 mm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 w/15 수산화테르타메립안모늄 수용명을 사용하여 60초 동안 안소성한 한후, 2.38 w/15 수산화테르타메립안모늄 수용명을 바라하면 반사 방지 고명물의 효율을 나타냈다.

실시예 11

품리(4·희드복시스티엔 -co- 에틸 메타그릴템이트(52·48)) 0.75 g, 테트라키스(메목시메틸) 급리골우릴[파우더링크 (등록 상표명), 미국 뉴저지주 웨스트 페터슨 소재의 사이텍 인디스트리즈의 채종] 0.32 g, p - 나트로펜질 토실테이트 0.0214 g을 에릴 딱테이트 36·40 g에 용해시킨으로써 반사 방지 교령 조선물을 제조하였다. 상기 용액을 0.45 m 및 0.2 m 여파기를 통해 여파하였다. 실시에 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코팅몰의 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)를 얻었다. 굴절률은 1.456으로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.5420 J다. 2000 대서 60호 동안 소성하여 프로펜벤크리플 모노메틸 에테의 아세테이트(PGMEA)에 60초 동안 탐게 투는 경우, 반사 방지 고명 행의 필통 가져 선밀한 0.0억 20 으로 나타났다. 실시에 1의 포토테지스트를 사용하여 반사 방지 코탱 배합물으로 평가하였다. 본 실시에의 받사 방지 코팅 배합물로 규소 웨이퍼상에 약 40 mm 두께의 필름을 코팅하여 200 C에서 60초 중안 소성하였다. 이후 실세데 1의 포토테지스트 용액을 500 mm 두께로 코팅하여 115 C에서 60초 중안 소성하였다. 6 후 가를 23 m 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110 C에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 w 1% 수산화배르라메틸암모함 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미정하에서 관찰시, 라인 및 공간 패턴은 정류파를 보이지 않았는데, 이것은 바닥 반사 방지 코맹봉의 효과를 나타낸다.

실시예 12

2 - 히드록시페닐 메타크릴레이트 35.6 g(0.2 mol), 메틸 메타크릴레이트 5.01 (0.05 mol)을 무수 터트라히드로퓨란 60.92 g에 용해시키고, 이 용액에 2.2' 아조비스이소부터로니트랩(AIBN) 4.06 g을 참가하였다. 내용물을 70℃로 결 소 분위기하에서 5시간 동안 교반하였다. 이 점성 용액을 이소프로판을에 붓고, 컴전물을 세적하고 이소프로판을에서 2회 이상 제원전화시켰다. 그리하여, 충합체 40 g을 분리하여 건공하에서 건조시켰다.

실시예 13

실시예 14

o · 히드록시페닐 메타크텔레이트 53.4 g(0.3 mol)을 무수 테트라히드로퓨란 80.1 g에 용해시키고, 이 용액에 2.2 · 아조비스이소부터로너트릴(AIBN) 5.34 g을 청가하였다. 내용물을 70℃에 결소 분위기하에서 5시간 동안 교반하였다. 상기 점성 용액을 이소프로판율에 붓고, 침전물을 세획하고 이소프로판율에서 2회 이상 재침전화시켰다. 그리하여, 중합체 40 g을 분리하여 진공하에서 건조시켰다.

실시예 15

성시에 14에서 제조한 품리(2· 히드톡시페님 메단그립템이트) 1.0 g 및 테트라키스(메탁시메팅) 글리콜우립[피우더링 그(등록 상표명), 미국 뉴저지주 웨스트 페터슨 소재의 사이데 인터스트리즈의 제종] 0.294 g 및 p· 나트로벤경 로실 페이트 0.013 g을 에딜 락테이트 49 g에 용해시켰으로써 반사 방지 코탱 조성물을 제조하였다. 상가 동액을 0.45 m 및 0.2 m 여파기를 통해 여파하였다. 반사 방지 조성물로 코팅한 규소 웨이퍼를 220℃ 온도에서 60초 동안 소설하여 타원 편방 반사 방지 크림을의 n(콜점불) 및 k(흡수 파라미터) 들원 전 방산 수성하여 변원 편방 반사 방지 크림을의 n(콜점불) 및 k(흡수 파라미터) 들원 있다. 굴절률은 1.8087로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.652이었다. 본 실시에의 반사 방지 코팅 배합물로 규소 웨이퍼상에 약 40 mm 두에의 필름을 고팅하였다. 이후, 실시에 1의 포토레지스트 용액을 500 mm 두메로 고탱하여 1.5℃에서 소설하였다. 수는 원칙 이 파를 비합하는 15℃에서 소설하였다. 수는 원칙 이 자를 가장 함께 함께 50 분이 성상하였다. 수는 원칙 에어 1의 발전으로 노순시했다. 논문원 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 w(% 수산화테트라메틸압보늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 수사 전지 현미경하여서 관찰시, 라인 및 공간 패턴은 정부파를 보이지 않았는데, 이것은 바닥 반사 방지 코팅물의 효과를 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 구조를 갖는 중합체, 가교제, 열적 산 발생체 및 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 포토레지스트용 반사 방지 코팅물의 형성에 유용한 조성물:

화학식 1



상기 식 중.

X는 CO₂, O 또는 SO₂ 이고, n=0 또는 1이며, x는 정수이고, y는 0 또는 정수(단, n=0이면, y는 정수임)이며,

R은 수소, 할로겐, 니트로, 알킬($C_1 - C_4$), 알콕시($C_1 - C_4$) 또는 에스테르($C_1 - C_4$)이고, m=1 - 4이며.

R₁ 내지 R₂은 독립적으로 수소, 한로센, 알킨(C₁ -C₄), 알리시클릭기, 알콕시(C₁ -C₄), 에스테르(C₁ -C₄), CO₂(알 킬)OH, CO₂(알킬)COCH₂COCH₃이버, 또한 R₇과 R₈은 함께 포화 고리 또는 무수닭을 형성한다.

정구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체는 하기 화학식 2의 구조를 갖는 1개 이상의 반복 폐눌계 단위 및 하기 화학식 3의 구조를 갖는 1개 이상의 반복 비방향족 단위를 포합하는 것을 특징으로 하는 조성물:

화학식 2



화한식 3



상기 식들 중,

X는 CO2, 0 또는 SO2 이고, n=0 또는 1이며,

R은 수소, 할로겐, 니트로, 알킬(C₁ - C₄), 알콕시(C₁ - C₄) 또는 에스테르(C₁ - C₄)이고, m=1~4이며,

R₁ 내지 R₇은 독립적으로 수소, 할로겐, 알킬(C₁ - C₄), 알리시클릭기, 알콕시(C₁ - C₄), 에스테르(C₁ - C₄), CO₂(알 킬)OH, CO₂(알킬)COCH₂COCH₃이며, 또한 R₇과 R₆은 함께 포화 고리 또는 무수물을 형성한다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 반사 방지 코팅물의 흡수 파라미터(k)는 포토래지스가 민감한 파장에서 0.3 내지 0.7인 것을 특 장으로 하는 조성물.

청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 비방향족 단위는 공중합체의 약 35 몰% 이상을 구성하는 것을 특징으로 하는 조성물,

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 가교제는 벨라민, 메딜올, 군리콜우릴, 히드록시 앞친 아미드, 에폭시 및 에폭시 아민 수지, 블록 화된 이소시아네이트 및 디비닐 단량체들 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 열적 산 발생제는 니트로벤질 토실레이트, 니트로벤질 벤젠설포네이트 및 페놀게 설포네이트 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성묘

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 열적 산 발생채는 90℃ 이상에서 활성화되는 것을 특징으로 하는 조성물,

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 열적 산 발생체는 약 150℃ 이상에서 활성화되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 열적 산 발생체는 약 190℃ 이상에서 활성화되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 용매는 프로핀렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸 락테이트, 2 - 헵타논, 시클로펜타논, 시클로렉사논 및 y부티로락톤 중에서 선백되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 중합체는 폴리(히드루시스티센 - 메틸 메타크릴레이트), 폴리(히드루시페닐 메타크릴레이트 - 메 틸 메타크릴레이트), 폴리(히드톡시페닐 메타크릴레이트) 또는 이들의 혼합을 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조 성품.

첫구항 12.

제1항에 있어서, 상기 포토레지스트는 130 nm 내지 220 nm 사이의 파장에 민감한 것을 특징으로 하는 조성물,

청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 포토레지스트는 비방향족 중합체, 광활성 화합물 및 포토레지스트 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 조성물은 폴리히드록시스티렌, 노볼락, 폴리아릴레이트 및 폴리메틸메타크릴레이트 중에서 선택 되는 다른 중합체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

첫구항 15

제14항에 있어서, 상기 다른 중합체의 양은 총 고형분의 50 중량% 미만인 것을 특징을 하는 조성물.

청구항 16.

제1항에 있어서, 상기 조성물은 균염제, 염료 및 집착 촉진제 중에서 선택되는 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하 는 조성물.

청구항 17.

제1항에 의한 한 층의 반사 방지 코팅 조성물과, 그 위에 비방향족 중합체, 광활성 화합물 및 포토레지스트 용매를 포함 하는 포토레지스트 코팅물을 갖는 기판을 포함하는 것을 특징으로 하는 제품.

청구항 18.

하기 (a) 내지 (e) 단계를 포함하는 이미지 형성 방법:

- (a) 기판을 제1항에 의한 반사 방지 코팅 조성물로 코팅하여 소성하는 단계.
- (b) 포토레지스트 필름을 상기 반사 방지 코팅물의 상부에 코팅하여 소성하는 단계.
- (c) 이미지 방식으로 상기 포토레지스트를 노출시키는 단계.
- (f) 포토레지스트에 이미지를 현상시키는 단계,
- (e) 임의로, 노출 단계 후에 상기 기판을 소성하는 단계.

청구항 19.

제18항에 있어서, 상기 포토레지스트를 130 nm 내지 220 nm 사이의 파장에서 이미지 방식으로 노출시키는 것을 특징 으로 하는 방법.

청구항 20.

제18항에 있어서, 상기 포토래지스트는 비방향족 중합제, 광활성 화합물 및 포토래지스트 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

제18항에 있어서, 상기 반사 방지 코팅물을 90℃ 이상의 온도에서 소성하는 것을 특징으로 하는 방법.